

## 皱皮木瓜化学成分的研究

陈洪超, 丁立生\*, 彭树林, 廖 循\*

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

皱皮木瓜为蔷薇科木瓜属植物贴梗海棠 *Chaenomeles lagenaria* (Loisel) Koidz 的成熟果实, 主产安徽、四川、湖北、浙江等省, 为常用中药, 性温, 味酸, 具有祛风除湿、舒筋活络、平肝和胃之功效。临床主要用于治疗腰酸腿痛、霍乱、风湿性关节炎、四肢转筋、大吐泻、脚气水肿等疾病<sup>[1]</sup>。其中主要含有苹果酸、酒石酸、抗坏血酸、齐墩果酸以及黄酮类、鞣质、皂苷等化学成分<sup>[2]</sup>。本实验对皱皮木瓜的化学成分进行了系统的研究, 从其乙醇提取物中分离鉴定出: 二十九烷-10-醇(I)、 $\beta$ -谷甾醇(II)、齐墩果酸(III)、槲儿茶素(IV)、乌苏酸和齐墩果酸混合物(V)、 $\beta$ -胡萝卜苷(VI)、莽草酸(VII)和奎尼酸(VIII)。其中化合物IV、VII和VIII和乌苏酸为首次从该植物的果实中分离鉴定。

### 1 仪器与试剂

熔点用 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未校正。旋光度用 POLAX-2L 型旋光仪测定。ESI-MS 用 Finnigan LCQ<sup>DECA</sup> 质谱仪测定; 核磁共振用 Bruker AM-400, AM-200 核磁共振仪测定, TMS 作内标。柱色谱用硅胶(160~200 目, 200~300 目), TLC 用 GF<sub>254</sub> 硅胶板均为青岛海洋化工厂生产, 反相硅胶(Cosmosil 75 C-18-OPN)为 Nacalai Tesque 公司产品, 反相硅胶板 RP-18 F<sub>254</sub> 为 Merck 公司生产。

### 2 提取与分离

皱皮木瓜 3 kg, 粉碎, 95% 乙醇室温浸提 3 次, 每次 7 d, 减压浓缩得浸膏 641 g。将浸膏分散于水中, 分别以等体积石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取多次, 减压浓缩得到石油醚部分 38 g, 醋酸乙酯部分 84 g 及正丁醇部分 114 g。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮梯度洗脱, 再经反复正、反相硅胶柱色谱分离得到化合物 I~IV; 正丁醇部分经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇-水梯度洗脱, 再经反复正、反相硅胶柱色谱分离得到化合物 V~VIII。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末(石油醚), mp 82~83; ESI-MS  $m/z$ : 447  $[M + Na]^+$ ; <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道<sup>[3]</sup>一致, 因此将化合物 I 鉴定为二十九烷-10-醇。

化合物 II: 无色片状结晶(甲醇), mp 145~147, Libermann-Burchard 反应阳性; 与  $\beta$ -谷甾醇标准品以多种溶剂系统展开作 TLC 对照, R<sub>f</sub> 值相同, 混合熔点不下降, 故鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 III: 无色针状结晶(甲醇), mp 293~295。MS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道<sup>[3,4]</sup>一致, 其 TLC 的 R<sub>f</sub> 值同齐墩果酸标准品一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物 IV: 橙色粉末, mp 196~198,  $[\alpha]_D^{22} +160$  (c, 0.1, MeOH); ESI-MS  $m/z$ : 289  $[M - H]^-$ ; <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>DN, 100 MHz)  $\delta$  29.5 (C-4), 68.0 (C-3), 83.0 (C-2), 95.4 (C-6), 96.5 (C-8), 100.8 (C-10), 115.9 (C-5), 116.1 (C-2), 119.5 (C-6), 132.0 (C-1), 146.9 (C-4), 146.9 (C-3), 157.1 (C-9), 158.1 (C-7), 158.5 (C-5)。以上数据与文献报道<sup>[5~7]</sup>一致, 故将化合物 IV 鉴定为槲儿茶素(IV)。

混合物 V: 白色粉末(甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性; ESI-MS  $m/z$ : 455  $[M - H]^-$ ; 根据 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>DN, 100 MHz)  $\delta$  180.2, 179.9, 144.9 和 122.5, 139.3 和 125.6 推测 V 为齐墩果烷型和乌苏烷型三萜的混合物; <sup>13</sup>C-NMR 与齐墩果酸 IV 和乌苏酸<sup>[8]</sup>的文献值对照, 显示化合物为齐墩果酸和乌苏酸的混合物。

化合物 VI: 白色粉末(甲醇), mp 290~292, Libermann-Burchard 反应阳性。MS, <sup>13</sup>C-NMR 与  $\beta$ -胡萝卜苷的文献值一致<sup>[9]</sup>; 对 VI 酸水解后 TLC 检出葡萄糖, 苷元与谷甾醇标准品对照 R<sub>f</sub> 也相同, 因此将其鉴定为  $\beta$ -胡萝卜苷。

化合物 VII: 白色粉末(甲醇), mp 183~185。MS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 与文献报道<sup>[10]</sup>一致, 因此将化合物 VII 鉴定为莽草酸。

\* 收稿日期: 2004-04-13

作者简介: 陈洪超(1974-), 男, 河南信阳人, 中国科学院成都生物研究所 2003 届植物化学专业硕士研究生。

\* 通讯作者 Tel: (028)85239109

化合物Ⅷ: 白色晶体(甲醇), mp 200~202; ESI-MS  $m/z$ : 191 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 200 MHz) δ 4.08 (1H, m, H-3), 3.94 (1H, m, H-5), 3.46 (1H, brd, H-4), 2.07 (1H, brd, H-6<sub>eq</sub>), 2.03 (10H, brd, H-2<sub>ax</sub>) 1.97 (1H, brd, H-2<sub>eq</sub>), 1.83 (1H, dd,  $J$  = 11.9, 4.3 Hz, H-6<sub>ax</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 50 MHz) δ 3.90 (t, C-2), 42.5 (t, C-6), 68.6 (d, C-5), 72.3 (d, C-3), 77.1 (d, C-4), 77.9 (s, C-1), 180.0 (s, COOH)。以上数据与文献报道<sup>[11]</sup>一致, 因此将化合物Ⅷ鉴定为奎尼酸。

#### References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1997.
- [2] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol III. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.
- [3] Ahmad V U, Mohemmad F V, Rasheed T R. Hirsudiol, a triterpenoid from *Cocculus hirsutus* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(3): 793-794.
- [4] Chen D C. <sup>13</sup>C-NMR and Its Application in Chemistry of Chinese Medicine Herb (碳谱及其在中草药化学中的应用) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991.
- [5] Ma Z R, Liu L H, Mei S X, et al. Study on the chemical constituents of *Schisandra neglecta* [J]. *J. Yunnan Univ* (云南大学学报), 2002, 24(4): 299-301.
- [6] Cai Y, Evans F J, Roberts M F, et al. Polyphenolic compounds from *Croton lechleri* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 2033-2040.
- [7] Tian Y J, Luo Y G, Li B G, et al. Chemical study on *Dendrobenthamia capitata* (Wall.) Hutch [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(3): 18-20.
- [8] Zhang X R, Ding L S, Peng S L, et al. Chemical constituents from *Clamatochlethra scandens* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(3): 38-41.
- [9] Zhang H G, Wu G X, Zhang Y M. Studies on the chemical constituents of stems of *Oplopanax elatys* Nakai [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 1993, 18(2): 104-105.
- [10] Zhang J W. Studies on the chemical constituents of the stems and leaves of *Illicium dunnianum* Tutch [J]. *China Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1989, 14(1): 36-37.
- [11] Barbara M, Scholz B, Ludger E, et al. New stereoisomers of quinic acid and their lactones [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1991, 10: 1029-1036.

## 青海大花红景天挥发油成分研究

常相娜, 黄荣清\*, 肖炳坤, 骆传环, 王正平\*

(军事医学科学院放射医学研究所, 北京 100850)

红景天为景天科红景天属(*Rhodiola* L.)植物, 其根、茎、叶、花、种子均可入药。民间常用于治疗肺炎、咳嗽、咯血、咳血、妇女白带、四肢肿胀、外用治跌打损伤、烫火烧伤<sup>[1]</sup>。现代研究表明红景天能明显提高机体非特异性抵抗力, 调节器官生理功能, 使病态指标向正常状态转变; 还能增强体力和脑活动效率, 具有明显适应原样作用, 因此在军事医学、航天医学及运动医学上有着十分重要的意义。目前从各种红景天分离得到的主要化学成分有酚类、黄酮及二者的苷类, 此外还有香豆精、有机酸、萜烯、甾类、萜类、生物碱、内酯、鞣质、脂肪、蛋白质等。在我国青海是红景天的产区之一。产量相对较高的有狭叶红景天 *Rhodiola kirilowii* (Reg.) Maxim., 喜冷红景天 *R. algida* (Ledeb.) Fisch. et C. A. Meyer, 深红红景天 *R. coccinea* (Praeg.) S. H. Fu, 四裂红景天 *R.*

*quadrifida* (Pall.) Fisch. et Mey., 大花红景天 *R. crenulata* (Hook. f. et Thoms.) S. H. Fu 和圆丛红景天 *R. juparensis* (Prod.) S. H. Fu。大花红景天具有诱人香气, 含有微量挥发油。笔者采用气相色谱-质谱-计算机联用法对大花红景天挥发油的化学成分进行了分析, 从挥发油中分离出约 100 个峰, 经分析鉴定了其中 40 种成分, 用峰面积归一法测定各成分相对百分含量, 所鉴定成分约占挥发油色谱峰总面积的 60%。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与材料

美国 HP6890 GC/5973 MS 型气相色谱-质谱联用仪, NBS 质谱检索库。大花红景天 *Rhodiola crenulata* (Hook. f. et Thoms.) S. H. Fu 采自青海, 按常规方法, 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 所

\* 收稿日期: 2004-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(30271608); 北京市自然科学基金(7042048)

作者简介: 常相娜(1977-), 女, 黑龙江省哈尔滨市人, 哈尔滨工程大学在读硕士。

\* 通讯作者: Tel: (010) 66931341 E-mail: huangrq@tom.com